

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag Nr. 7 2 0 5 8 7 3.

Klasse 8 1 5 (8 rg 2; 12 o 13; 12 o 21;
124 bf 1; 124 bf 7 d; 124 bg 8 a; 124 bg 8 b 2; 124 bg 8 c 2).

Int. Cl. C 11 d 3/16, C 07 c 59/22,
C 07 c 65/02; C 07 c 101/02; C 07 c 141/00; C 07 c 143/00.

Indieningsdatum: 28 april 1972,
24 uur.

Datum van terinzagelegging: 1 november 1972.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam

Gemachtigde: Dr.C. van de Westeringh, kantoorhoudende St. Jobsweg 30 te Rotterdam

Ingeroepen recht van voorrang: Amerikaanse octrooiaanvraag No. 139.225 van 30 april 1971

Korte aanduiding: "Wasmiddelen"

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van wasmiddelen en voor deze wasmiddelen bestemde builders.

De laatste jaren houdt men zich bezig met het bestuderen van het eutroficeringsprobleem, dat men kan omschrijven als een langzaam verlopend, natuurlijk verrijkingsproces van oppervlaktewater met voedende stoffen, zoals fosfor- en stikstofverbindingen. Eutroficerings kan schadelijk zijn, daar dit verschijnsel aanleiding kan geven tot een toename van de algengroei in het water en van deze algen afkomstige, aan de oppervlakte aanwezige verontreiniging.

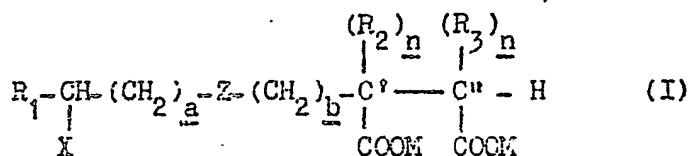
7 2 0 5 8 7 3

BEST AVAILABLE COPY

nigingen, onesthetisch, onwelriekend en onaangenaam zijn en tot ver-
 stoppiag van de filters van waterzuiveringsinstallaties kan leiden. Men
 heeft de veronderstelling geuit, dat dit proces door toedoen van de mens
 op verschillende wijzen is verhaast. Factoren, die tot de eutroficerig
 van maren, rivieren en riviermondingen hebben bijgedragen, zijn o.a. de
 natuurlijke afvloeiing van oppervlaktewater, de afwatering van landbouw-
 grond, grondwater, neerslag, riool- en afvalwater.

Verondersteld wordt, dat het gebruik van fosfor-bevattende builders,
 zoals die in vele conventionele wasmiddelen aanwezig zijn, een der factoren
 kan zijn die tot eutroficerig bijdragen en derhalve zouden eventuele ver-
 vangingsmiddelen die geen fosfor bevatten de eutroficerig enigermate kun-
 nen tegengaan. Deskundigen op dit gebied hebben dan ook ten koste van heel
 wat tijd en geld pogingen gedaan om geschikte stoffen te vinden, die de be-
 staande fosfaathoudende builders in wasmiddelen geheel of gedeeltelijk zou-
 den kunnen vervangen.

Een wasmiddel volgens de onderhavige uitvinding omvat een wasactieve
 verbinding en een builder van de algemene formule:

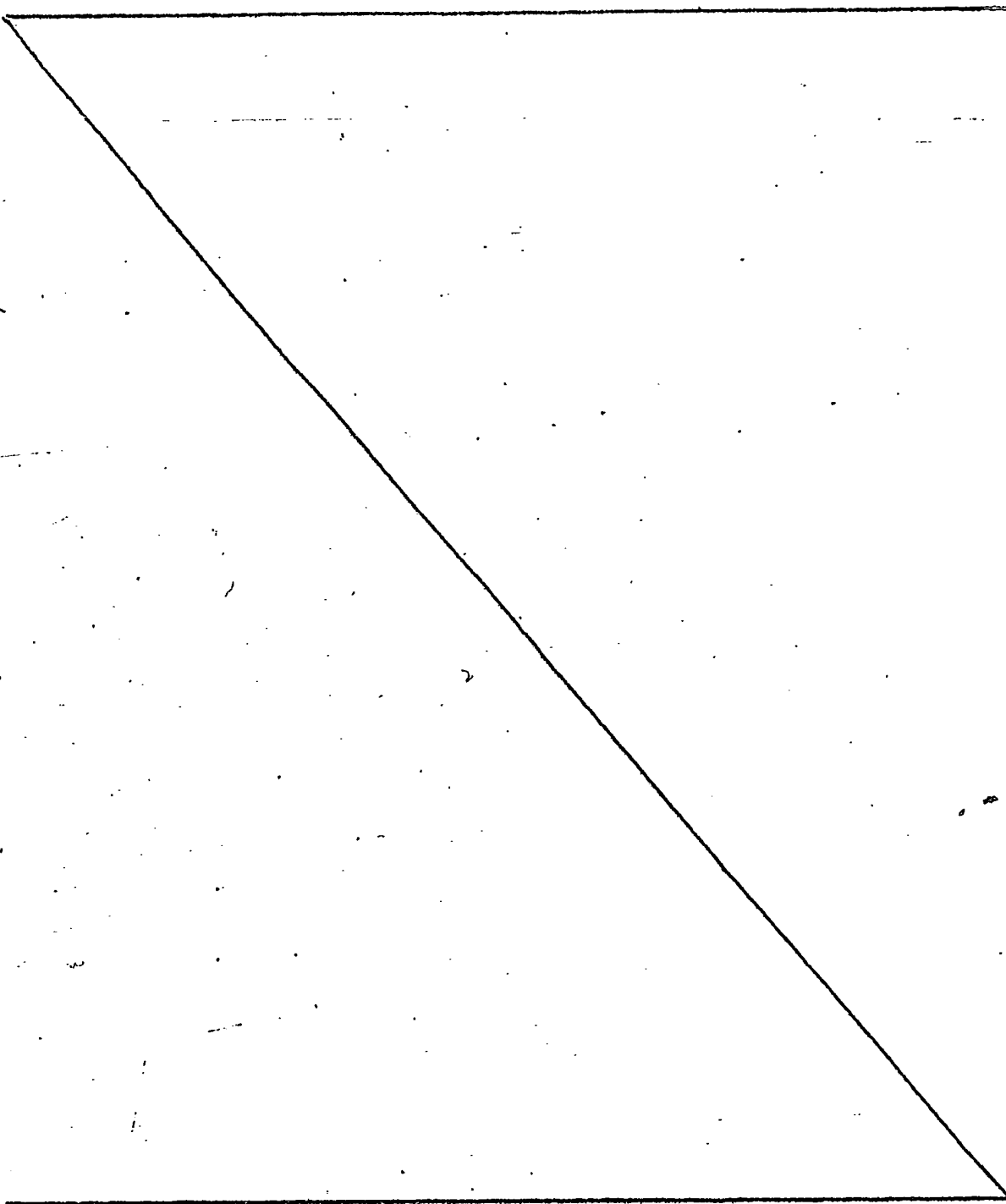


waarin R_1 een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een
 hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep (-COOM) of
 een fenylgroep is; n is nul of 1; wanneer n 1 is, zijn R_2 en R_3 hetzelfde
 of verschillend en zijn zij waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethyl-
 groepen (-CH₂COOM); wanneer n nul is, is er een dubbele binding aanwezig
 tussen de koolstofatomen C' en C''; X is een carboxylgroep (-COOM), een sul-
 faatgroep (-OSO₃M) of een sulfonaatgroep (-SO₃M); a is nul, 1 of 2; b is nul
 of 1; Z is een tweewaardige koppelende groep -O-, -S-, -NH- of -NR₄- waarin
 R_4 een alkylgroep of een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een
 carboxymethylgroep (-CH₂COOM) is, vooropgesteld dat wanneer Z -O- is, a nul
 moet zijn, X een carboxylgroep (-COOM) moet zijn en R_1 geen waterstofatoom
 mag zijn wanneer R_2 en R_3 waterstofatomen zijn en b nul is; en M is een al-
 kalimetaal-, een ammonium- of een gesubstitueerd ammoniumkation. De gesub-
 stitueerde ammoniumkationen zijn zeer bekend en worden bijvoorbeeld verte-
 genwoordigd door morfolinium-, alkylammonium-, mono-, di- en trialkanolammo-

niemkationen. Natuurlijk dienen, indien in de builders geen stikstof gewenst wordt, de alkalimetaalkationen te worden toegepast.

Specifieke voorbeelden van builders die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast zijn vermeld in de hierna volgende Tabel A, door deze

5 aan de hand van de substituerende groepen in Formule (I) weer te geven:



TABEL A

BuilderSubstituerende groepen in formule(I)

	R_1	X	a	Z	b	R_2	R_3	$\frac{C' \& C''}{R_4}$
1. trinitriumlactoxysuccinaat	CH_3	COOM	O	oxy.	O	H	H	enkele binding
$CH_3CH - O - CH - CH_2$ COONa COONa COONa								
2. trinitrium 2-gluconoxysuccinaat . polyhydroxy-alkyl(C_4)		COOM	O	oxy.	O	H	H	"
$CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ $CH - O - CH - CH_2$ COONa COONa COONa								
3. trinitriumcarboxymethylthio-succinaat	H	COOM	O	S	O	H	H	"
$CH_2 - S - CH - CH_2$ COONa COONa COONa								
4. trinitriumcarboxymethylamino-succinaat	H	COOM	O	NH	O	H	H	"
$CH_2 - NH - CH - CH_2$ COONa COONa COONa								

Substituerende groepen in formule(I)

Substituerende groepen in formule(I)									
Bouder	R ₁	X	a	Z	b	R ₂	R ₃	C' & C''	R ₄
5. trinitriumsarcosinylsuccinaat	H	COOM	0	NR ₄	O	H	H	enkele binding	CH ₃
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{CH}_3 \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array} $									
6. trinatrium N-(2-carboxyethyl) aspartaat	H	COOM	1	NH	O	H	H	"	-
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array} $									
7. trinatrium N-(2-sulfoethyl) aspartaat	H	SO ₃ M	1	NH	O	H	H	"	-
$ \begin{array}{c} \text{NaO}_3\text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array} $									
8. trinitriumcarboxymethyloxymaleaat	H	COOM	0	oxy.	O	-	-	dubbele binding	-
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array} $									
9. tetranatrium α-carboxymethyloxy-β-carboxymethylsuccinaat	H	COOM	0	oxy.	O	H	CH ₂ COOM	enkele binding	-
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array} $									

TABEL A (vervolg)

BuilderSubstituerende groepen in formule(I)

	R_1	\bar{X}	a	Z	b	R_2	R_3	$\frac{C' \& C''}{R_4}$	
10. tetranatriumN-bis(carboxymethyl) aspartaat	H	COOM	O	NR ₄	O	H	H	enkele binding	CH ₂ COOM
$(NaOOCCH_2)_2 N-CH-CH_2$ COONa COONa									
11. tetranatriumtartronoxysuccinaat	COOM	COOM	O	oxy.	O	H	H	"	-
$(NaOOC)_2 CHOCH-CH_2$ COONa COONa									
12. trinatriumcarboxymethylloxymethylcussinaat	H	COOM	O	oxy.	1	H	H	"	-
$CH_2 OCH_2 CH-CH_2$ COONa COONa COONa									
13. trinatrium α -carboxymethyloxy- β -methylsuccinaat	H	COOM	O	oxy.	O	H	CH ₃	"	-
$CH_2 - O - CH-CHCH_3$ COONa COONa COONa									

TABEL A (vervolg)

Builder	Substituerende groepen in formule (I)							
	R_1	\bar{X}	a	Z	b	R_2	R_3	$\frac{C' \& C''}{R_4}$
14. trinitrium[1-carboxy)undecyl-]oxysuccinaat	$CH_3(CH_2)_9$	COOM	0	oxy.	0	H	H	enkele binding
$CH_3(CH_2)_9CH-O-CH-CH_2$ COONa COONa COONa								
15. trinitriumN(3-carboxypropyl)aspartaat	H	COOM	2	NH	0	H	H	"
$CH_2-(CH_2)_2-NH-CH-CH_2$ COONa COONa COONa								
16. trinitriumN(2-hydroxyethyl)-N-carboxymethylaspartaat	H	COOM	0	NR ₄	0	H	H	"
CH_2CH_2OH $CH_2-N-CH-CH_2$ COONa COONa COONa								CH_2-CH_2OH
17. trinitriummandeloxysuccinaat	C_6H_5	COOM	0	oxy.	0	H	H	"
$C_6H_5-CH-O-CH-CH_2$ COONa COONa COONa								
18. trinitriumN(2-sulfatoethyl)aspartaat	H	OSO ₃ M	1	NH	0	H	H	"
$CH_2CH_2NH-CH-CH_2$ OSO ₃ Na COONa COONa								

De builders volgens de onderhavige uitvinding zijn voor het merendeel
niet-verbindingen, doch sommige van de verbindingen in kwestie zijn voor
zover bekend reeds in de literatuur voorgesteld, n.l. carboxymethylthio-
barnsteenzuur, beschreven in "The Journal of Organic Chemistry", Vol. 27,
5 blz. 3140-6 (1962), Auteurs Zienty c.s.; carboxymethyloxymethyl-barnsteen-
zuur, beschreven in "The Chemical Abstracts", Vol. 49, blz. 4638 (f) (1955);
N-carboxymethyl- en N,N-bis (carboxymethyl)-aspartinezuur, beschreven in
Chemical Abstracts, Vol. 50, blz. 14540e, N- β -carboxyethylaspartinezuur,
beschreven in Chemical Abstracts, Vol. 50, blz. 11356f, en β -carboxymethyl
10 thio-tricarballoylzuur, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift
No. 2.777.231. Geen van deze verbindingen is echter voorgesteld als builder
voor toepassing in een wasmiddel.

Naast de builders omvatten de wasmiddelen in hoofdzaak een of meer anio-
ogene, niet-ionogene, amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen,
15 of mengsels daarvan.

De synthetische wasactieve verbindingen, die in de wasmiddelen volgens
de uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn bij voorkeur anionogene wasactie-
ve verbindingen, die gemakkelijk verkrijgbaar en betrekkelijk goedkoop zijn
20 en mengsels daarvan. Deze verbindingen zijn gewoonlijk in water oplosbare
alkalimetaalzouten van organische sulfaten en sulfonaten, die alkylradicale
bezitten met circa 8 tot circa 22 koolstofatomen, waarbij onder de term alk-
tevens is begrepen het alkylgedeelte van hogere acylradicalen. Voorbeelden
van dergelijke synthetische wasactieve verbindingen zijn natrium- en kalium
25 alkylsulfaten, in het bijzonder die welke zijn verkregen door sulfatering
van de hogere C_8 - C_{13} -alcoholen bereid door reductie van de talg- of kokos-
olieglyceriden; natrium- en kaliumalkyl- C_{9-20} -benzeensulfonaten, in het bij-
zonder natrium lineair secundair- C_{10-15} -alkylbenzeensulfonaten; natriumalkyl-
glycerylethersulfaten, in het bijzonder die ethers van de hogere alcoholen
30 welke van talg of kokosolie zijn afgeleid en synthetische alcoholen afgeleid
van petroleum; natriumkokosolievetzuur-monoglyceridesulfaten en -sulfonaten;
natrium- en kaliumzouten van zwavelzure esters van reactieproducten van ho-
gere C_{9-18} -vetalcohol-alkyleenoxide, in het bijzonder ethyleenoxide; de re-
actieproducten van vetzuren zoals kokosolievetzuren, veresterd met isethica-
35 zuur en geneutraliseerd met natriumhydroxide; natrium- en kaliumzouten van
vetzuuramiden van methyltaurine; alkaamonosulfonaten, bijvoorbeeld die welke
zijn verkregen uit reactie van C_{8-20} -alpha-olefinen met natriumbisulfiet en

die welke zijn verkregen uit reactie van paraffinen met SO_2 en Cl_2 , gevolgd door hydrolyse met een base, waarbij een willekeurig sulfonaat wordt verkregen; en olefinesulfonaten, waarmede wordt aangeduid het materiaal verkregen uit reactie van olefinen, met name alpha-olefinen, met SO_3 , gevolgd door neutralisering en hydrolyse van het reactieprodukt.

Desgewenst kunnen ook niet-ionogene wasactieve verbindingen worden toegepast. Voorbeelden daarvan zijn de reactieproducten van alkyleenoxide, gewoonlijk ethyleenoxide, met alkyl- C_{8-12} -fenolen, in het algemeen 5 tot 25 EO, d.w.z. 5 tot 25 eenheden ethyleenoxide per molecuul; de condensatieproducten van alifatische C_{8-18} -alcoholen met ethyleenoxide, in het algemeen 6 tot 30 EO, en producten verkregen door condensatie van ethyleenoxide met de reactieproducten van propyleenoxide en ethyleendiamine. Andere zogenaamde niet-ionogene wasactieve verbindingen zijn o.a. tertiaire amineoxiden met lange keten, tertiaire fosfine-oxiden en dialkylsulfoxiden.

Mengsels van wasactieve verbindingen, bijvoorbeeld mengsels van anionogene of mengsels van anionogene en niet-ionogene verbindingen, kunnen in de wasmiddelen worden toegepast, in het bijzonder om wasmiddelen te verkrijgen met een gereguleerd schuimgedrag. Dit is in het bijzonder gunstig voor wasmiddelen welke bestemd zijn voor wasautomaten, die geen sterk-schuimende wasmiddelen verdragen. Het kan eveneens voordelig zijn om mengsels van amineoxide en geëthoxylerde niet-ionogene verbindingen te gebruiken.

Vele geschikte wasactieve verbindingen zijn in de handel verkrijgbaar en in de literatuur beschreven, bijvoorbeeld in "Surface Active Agents and Detergents" door Schwartz, Perry en Berch.

In de wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen ook hoeveelheden amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen worden gebruikt, doch dit is gewoonlijk niet gewenst, als gevolg van de betrekkelijk hoge kosten daarvan. Indien eventueel amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen worden toegepast, geschiedt dit in het algemeen in kleine hoeveelheden in wasmiddelen die gebaseerd zijn op de veel meer gebruikte anionogene of niet-ionogene wasactieve verbindingen.

De gebruikte hoeveelheid aan synthetische wasactieve verbinding of verbindingen varieert in het algemeen van circa 10 - 50, bij voorkeur circa 15 - 30 gew.% van de wasmiddelen, afhankelijk van de gewenste eigenschappen.

De gewichtsverhouding van de builders volgens de onderhavige uitvinding tot de wasactieve verbindingen, bij toepassing in wasmiddelen voor de gezins-

was en voor de met de hand verrichte vaatwas, varieert gewoonlijk tussen circa 1:20 en circa 20:1, bij voorkeur circa 1:3 en 10:1, en in het bijzonder tussen circa 1:1 en circa 5:1. Worden de builders echter in wasmiddelen voor vaatwas-
machines gebruikt, dan bedraagt de verhouding van de builder tot de wasactieve
5 verbinding in het algemeen circa 10:1 tot circa 50:1, daar dan gewoonlijk veel kleinere hoeveelheden van de wasactieve verbinding worden toegepast.

De builders volgens de onderhavige uitvinding kunnen óf als de enige builders worden gebruikt, óf zij kunnen desgewenst samen met andere builders worden toegepast, zoals b.v. tetranatrium- en tetrakaliumpyrofosfaat, pentanatrium-
10 en pentakaliumpolyfosfaat, trinatrium- en trikaliumnitrilotriacetaat, etherpolycarboxylaten, citraten, geoxydeerde zetmeel- en cellulosederivaten, vooral die welke dicarboxyleenheden bevatten, C₁₀₋₂₀-natriumalkenylsuccinaten, natrium-
sulfovetzuren, alkalimetaalcarbonaten en orthofosfaten en polyelectrolytbuilders zoals natriumpolyacrylaat en natriumcopolyethyleenmaleaat.

15 In de wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen nog andere gebruikelijke stoffen worden opgenomen, zoals bijvoorbeeld vuil-suspenderende middelen, hydrotropen, corrosie-remmende stoffen, kleurstoffen, parfums, vulmiddelen, schuurmiddelen, optische bleekmiddelen, enzymen, schuimverbetersaars, schuim-
drukkende middelen, kiemdodende middelen, middelen ter voorkoming van aanslag.
20 kationogene wasactieve verbindingen, wasverzachters, chloor-vrijmakende middelen, zuurstof-vrijmakende bleekmiddelen, zoals natriumperboraat met of zonder perzuur-precursors, buffers, en dergelijke. De rest van de wasmiddelsamenstellingen is water, bijvoorbeeld variërende van circa 5 tot 15% in de poedervormige wasmiddelsamenstellingen.

25 De wasmiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen elke voor dergelijke middelen gebruikelijke fysische vorm hebben, zoals poeders, korrels, vlokken, staven, tabletten, strengen ("noodles"), vloeistoffen, pasta's, en dergelijke. De wasmiddelen kunnen op de gebruikelijke wijze worden bereid en gebruikt; bijvoorbeeld, wanneer het poedervormige wasmiddelen betreft, kunnen
30 deze worden bereid door het sproeidrogen van waterige brijen van de wasmid-
delingrediënten of door middel van droog-mengmethoden.

Bij gebruik van de wasmiddelen volgens de uitvinding voor het wassen van textiel dienen de wasoplossingen een pH te hebben van circa 7 tot circa 12, bij voorkeur van circa 9 tot circa 11. Gewoonlijk is derhalve de aanwezigheid
35 van een pH-buffer in de wasmiddelsamenstelling gewenst. Voorbeelden van dergelijke buffers zijn natriumsilicaat, -carbonaat en -bicarbonaat.

Wanneer de pH-waarde van de wasoplossing beneden 8,6 ligt, zullen sommige zouten van de builders aanwezig zijn in de vorm van het zure zout en sommige in de vorm van het normale zout. In dit verband kan ook worden vermeld, dat wanneer de builders volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast als de vrije zuren of als gedeeltelijk geneutraliseerde zouten, de builders in kwestie bruikbaar zijn in reinigingsmiddelen voor metalen bij een pH van circa 2 tot circa 5.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze ter bereiding van de builders volgens de onderhavige uitvinding. Bij deze methode laat men een verbinding die zowel een groep met een actief waterstofatoom, bijvoorbeeld een -OH-, -SH- of -NH₂-groep, als een zout-vormend radicaal, bijvoorbeeld een -COOH-, OSO₃H- of -SO₃H-groep, bevat, reageren met een α, β -onverzadigd polycarbonzuur. De beide reactiecomponenten bevinden zich in de vorm van een gemengd aardalkalimetaalzout, bij voorkeur het calciumzout, hoewel ook andere meerwaardige zouten kunnen worden gebruikt, zoals de magnesium-, strontium-, barium-, zink-, ijzer-, mangaan- en kobaltzouten. De reactie wordt uitgevoerd in een waterig milieu met een pH van circa 8 tot circa 12,5 en bij voorkeur met een pH van 11 - 12. De pH van het waterige milieu dient te worden ingesteld met een aardalkalimetaal-reactiecomponent, zoals calciumhydroxide, strontiumhydroxide, bariumhydroxide, en dergelijke, of de overeenkomstige oxiden. Desgewenst kan men een alkalimetaalhydroxide gebruiken om de pH van het medium in te stellen, mits ook de aardalkalimetaal-reactiecomponent aanwezig is.

Gevonden werd, dat in dit reactieproces, bij gebruik van betrekkelijk onoplosbare aardalkalimetaalhydroxiden, zoals magnesiumhydroxide, de begin-pH bij kamertemperatuur van het reactiemengsel, zelfs met een overmaat aan het hydroxide, slechts circa 8 - 9 bedraagt. Door verhitting van het reactiemengsel op terugvloei-temperaturen of door verhitting onder superatmosferische druk kunnen echter bevredigende opbrengsten van het gewenste produkt worden verkregen.

De mol-verhouding van de reactiecomponenten in deze werkwijze, in het bijzonder de verbinding welke de actief-waterstof en zout-vormende radicalen bevat, hierna aan te duiden als de actieve waterstofverbinding, en het α, β -omverzadigde polycarbonzuur, hierna aan te duiden als het onverzadigde zuur, bedraagt bij voorkeur circa 1:1 tot circa 2:1. De concentraties van de actieve waterstofverbinding en het onverzadigde zuur zijn voor de uitvinding geen kritische factoren, ofschoon het de voorkeur verdient concentraties toe te

passen van circa 0,5 molair tot circa 5 molair wanneer het de gemengde zoutsoorten betreft. Er werd gevonden, dat het gebruik van hogere concentraties leidt tot een verhoging van de reactiesnelheid.

De temperatuur waarbij de reacties voor het vormen van de builders kunnen worden uitgevoerd is de normale terugvloei-temperatuur ($100-102^{\circ}\text{C}$) of beneden de terugvloei-temperatuur vanaf, b.v., 60°C . Indien de reactie echter wordt uitgevoerd bij temperaturen boven de terugvloei-temperatuur, d.w.z. van $102 - 200^{\circ}\text{C}$, wordt de reactiesnelheid verhoogd, zodat bij bepaalde hoge temperaturen de reactie binnen zeer korte tijd kan worden voltooid.

Hoewel het gehele mechanisme van de reactie niet volkomen duidelijk is, wordt aangenomen dat de reactie verloopt volgens een intermoleculaire Michaelreactie, welke door een base gekatalyseerd wordt. De onderhavige reactie verschilt echter van de Michaelreactie, doordat zij verloopt via een intermoleculaire additie van een nucleofiele specifieke groep over een α, β -onverzadigd systeem. De Michaelreactie is in het algemeen een intermoleculaire reactie waarbij een carbaanion betrokken is en wordt gewoonlijk uitgevoerd in anorganische organische oplosmiddelen. Ook van de onderhavige reactie wordt aangenomen, dat er alkoxide-ionen, mercaptide-ionen of aminegroepen bij betrokken zijn, en zij wordt uitgevoerd in een waterig milieu.

Gemeend wordt, dat het gemengde meerwaardige zout kritisch is voor de reactie doordat het de reactiecentra van de verbindingen dichtbij elkaar brengt voor het bereiken van een intermoleculaire additie. Zo zal, wanneer de groep met het actieve waterstofatoom een hydroxylgroep is, er überhaupt geen reactie plaats vinden in waterige oplossingen, wanneer er geen meerwaardig metaalion aanwezig is, zelfs bij een hoge pH.

Een interessant tussenprodukt, dat tijdens het proces gevormd wordt, is het meerwaardige chelaatzout van het reactieprodukt. Dit zout kan hetzij twee of meer moleculen van het reactieprodukt bevatten en kan in het algemeen gemakkelijk uit het reactiemengsel worden geïsoleerd, op grond van zijn lage oplosbaarheid. In sommige gevallen is het meerwaardige chelaatzout van het reactieprodukt zeer oplosbaar, zoals in het geval van lactoxysuccinaat. In dit geval, als het gewenst is het meervoudige zout te isoleren, worden standaardmethoden toegepast, zoals precipitatie met een organisch oplosmiddel zoals ethanol, methanol of aceton. Het conventionele monochelaatzout, dat slechts één molecuul van het reactieprodukt bevat dat oplosbaar is, kan worden verkregen door het kation van het chelaatzout geheel of gedeeltelijk uit

te wisselen met protonen, gevolgd door neutralisatie met het juiste meervoudige metaalhydroxide of meerwaardige metaalhydroxide en alkalimetaalhydroxide. Voorbeelden van de meerwaardige zouten zijn mononatriumcalciumlactoxysuccinaat, calciumwaterstoflactoxysuccinaat en tricalcium bis(lactoxysuccinaat).

Men moet begrijpen, dat het specifieke kation dat bij de reactie wordt gebruikt bepalend is voor het specifieke meerwaardige metaalchelaatzout. Het zal ook duidelijk zijn, dat de calciumchelaatzouten bruikbaar zijn als veevoeder, plantenvoedingsmiddel of op elk ander gebied waar calcium vereist is. Natuurlijk zouden ook andere aardalkalimetaalzouten en andere meerwaardige zouten zoals zink, ijzer, mangaan, kobalt en dergelijke kunnen worden gevormd en gebruikt voor dezelfde of soortgelijke doeleinden.

Terwijl de alkalimetaal-, ammonium- en gesubstitueerde ammoniumzouten van de builders volgens de uitvinding nuttig zijn als builders, zijn zij ook doeltreffend als middelen voor het verwijderen van ketelsteen, ontvettingsmiddelen en middelen voor het verwijderen van vlekken en roest.

De uitvinding zal nu nader worden toegelicht aan de hand van de volgende Voorbeelden, waarin alle delen en percentages gewichtsdelen en gewichtspercentages zijn, tenzij anders aangegeven.

Voorbeelden 1 - 17

Algemene reactieprocedure

Een α, β -onverzadigd carbonzuur (0,20 mol) wordt opgelost in water (200 ml). Als het α, β -onverzadigde carbonzuur zich in de vorm van het anhydride bevindt, wordt het mengsel 10-15 minuten geroerd om het anhydride in het zuur om te zetten. Dan wordt 0,20 - 0,24 mol van de actieve waterstofverbinding, welke een zout-vormend radicaal bevat, bij voorkeur in zijn zuur-vorm, toegevoegd. Vervolgens wordt voldoende calciumhydroxide toegevoegd om alle zuurgroepen te neutraliseren en de pH op 8 - 12,5 te brengen, zoals aan het begin bij kamertemperatuur gemeten. Het reactiemengsel wordt vervolgens circa één tot acht uur onder terugvloeiing gekookt (omzetting in het product wordt gevolgd door NMR-analyse van een ontkalkt monster van het reactiemengsel). Na koelen van het reactiemengsel tot 60°C, wordt een 10% overmaat aan natriumcarbonaat (gebaseerd op het Ca(OH)_2 , dat gebruikt wordt) toegevoegd en het mengsel 10-15 minuten geroerd. Het neergeslagen calciumcarbonaat wordt gefiltreerd en het filtraat, na instellen van de pH op 8,6 met verdund zwavelzuur of door het gebruik van een kationen-

uitwisselingshars, drooggedampt ter verkrijging van het produkt. Analyse van het produkt, waar mogelijk, wordt uitgevoerd door NMR, onder gebruikmaking van een interne standaard van kaliumbiftalaat en een externe standaard van tetramethylsilan. De produkten kunnen eventueel nog verder worden gezuiverd door herkristallisatie uit waterige ethanol of door precipitatie uit water met ethanol. Overmaat aan carbonaat kan worden verwijderd door eerst aan te zuren, bij voorkeur met een kationenuitwisselingshars, voor het vrijmaken van CO_2 , gevolgd door neutralisatie tot de vereiste pH met de gewenste base om opnieuw het zout te vormen, dat gemakkelijk wordt geïsoleerd door filtrering van de kunsthars en verdampen van het filtraat.

Wanneer de kalium- of lithiumzouten worden gewenst, worden de overeenkomstige carbonaten gebruikt in plaats van natriumcarbonaat. Wanneer ammonium- of gesubstitueerde ammoniumzouten worden gewenst, wordt het produkt dat bij de bereiding onder gebruikmaking van een alkalimetsalcarbonaat verkregen is, vervolgens onderworpen aan kationenuitwisseling met protonen, gevolgd door neutralisatie met het juiste alkalische reagens, bijvoorbeeld ammoniumhydroxide.

De verbindingen van de Voorbeelden 1 - 17 werden bereid door toepassing van de hierboven algemene procedure, en de reactiecomponenten, de reflux-tijd, zowel als eventuele speciale reactieomstandigheden daarvan zijn vermeld in de hierna volgende Tabel B.

In het geval van de verbinding van Voorbeeld 7 werd de algemene procedure als volgt gewijzigd: Na het refluxen werd het reactiemengsel heet gefiltreerd om onoplosbaar calciumtauraat te verwijderen. Men liet het filtraat afkoelen, waarna het zuivere calciumzout van het gewenste produkt precipiteerde. Dit calciumzout werd vervolgens tot ontleding gebracht door een brij te vormen in water en een 10% overmaat aan natriumcarbonaat (gebaseerd op het aanwezige calcium) toe te voegen. Het CaCO_3 werd afgefiltreerd en de oplossing aangezuurd door brij-vorming met een kationenuitwisselingshars om overmaat aan carbonaat te ontleden. Terwijl de ionenuitwisselingshars nog steeds aanwezig was, werd verdund natriumhydroxide toegevoegd tot de pH van de bovendrijvende oplossing 10,5 bedroeg. Het residu werd vervolgens afgefiltreerd en het filtraat ingedampt om een residu te verkrijgen dat 88% trinito-N-(2-sulfoethyl)aspartaat (NMR-analyse) bevatte.

Voor de verbindingen waarbij, in de formule (I), R_1 een andere substituentgroep is dan H, en $Z = -\text{O}-$, zoals lactoxysuccinaat, kan de reactietijd ster-

worden bekort door de werkwijze uit te voeren bij een pH, welke in het hoogste gedeelte van het voorkeursgebied ligt, bijvoorbeeld bij een pH van 12. In het geval van lactoxysuccinaat, bijvoorbeeld, toen de reactie werd uitgevoerd bij een pH van 12 en koken onder terugvloeiing ("reflux") plaats vond bij 100°C, was een reactietijd van één uur voldoende.

5



720587.3

TABEL B

Voor- beeld	Builder	Verbinding, bevattend actief waterstof/ zout- vormend radicaal	α,β Onverzadigd carbon- zuur of anhydride	Retardant (nven)
1	trinatriumlactoxysuccinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	7
2	trinatrium 2-gluconoxy- succinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	5
3	trinatriumcarboxymethylthio- succinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	6
4	trinatriumcarboxymethylamino- succinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	4

TABEL B (vervolg)

Voor- beeld	Builder	Verbinding, bevattend actief waterstof/zout- vormend radicaal	α, β Onverzadigd carbon- zuur of anhydride	Refluxtijd (uren)
5	trinatriumsarcosinyl- succinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{CH}_3 \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	⁴ (130°C; druk- reactie)
6	trinatrium N-(2-carboxyethyl) aspartaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NHCH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	β -alanine Maleïnezuuranhydride	7
7	trinatrium N-(2-sulfoethyl) aspartaat	$\begin{array}{c} \text{NaO}_3\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Taurine Maleïnezuuranhydride	8
8	trinatriumcarboxymethyloxy- maleaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Glycolzuur Acetyleendicarbonzuur	1,5

TABEL B (vervolg)

Voor- beeld	Builder	Verbinding, bevattend actief waterstof/zout- vormend radicaal	α , β Onverzadigd carbon- zuur of anhydride	Reactiviteit (uren)
9	Tetranatrium α -carboxymethyl- oxy- β -carboxymethylsuccinaat $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Glycolzuur	Aconietzuur	5
10	Tetranatrium N-bis(carboxy- methyl)aspartaat $\begin{array}{c} (\text{NaOOCCH}_2)_2 \text{N} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Iminodiazijnzuur	Maleïnezuuranhydride	4 (150°C; druk- reactie)
11	Tetranatrium tartroxysuccinaat $\begin{array}{c} (\text{NaOOC})_2 \text{CHOCH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Tartronzuur	Maleïnezuuranhydride	11
12	Trinatrium carboxymethyloxy- methylsuccinaat $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OCH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Glycolzuur	Itaconzuuranhydride	8
13	Trinatrium α -carboxymethyloxy- β -methylsuccinaat $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Glycolzuur	Citraconzuuranhydride	4 (140°C; druk- reactie)

TABEL B (vervolg)

Voor- beeld	Builder	Verbinding, bevattend actief waterstof/zout- vormend radicaal	α, β Onverzadigd carbon- zuur of anhydride	Refluxtijd (uren)
14	Trinatrium [(1-carboxy) undecyl] oxysuccinaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	maleïnezuuranhydride	4
15	Trinatrium N(3-carboxypropyl) aspartaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	maleïnezuuranhydride	4
16	Trinatrium N(2-hydroxyethyl)- N-carboxymethylaspartaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	4
17	Trinatrium N(2-sulfatoethyl) aspartaat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OSO}_3\text{Na} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$	Maleïnezuuranhydride	4

Voorbeelden 18 - 33

Een serie wasmiddelen werd bereid door mengen van de vermelde componenten, onder gebruikmaking van verschillende builders van de Voorbeelden 1 - 8, waarna de aldus verkregen samenstellingen op waskracht of reinigend vermogen werden beproefd door middel van de Terg-O-Tometerproef. Bijzonderheden over de samenstellingen en de proefresultaten zijn vermeld in Tabel C.

In de waskrachtproeven werd een met stofzuigerstof bevuild proefdoekje van 65% "Dacron"-polyester en 35% katoen gebruikt met water van 180 dln.p. milj. hardheidsionen ($2/1 \text{ Ca}^{++}/1 \text{ g}^{++}$) bij een pH van 10 en een temperatuur van ca. 49°C , onder gebruikmaking van een produktconcentratie van 0,2% van de totale samenstelling van de wasoplossing. De pH van elke wasoplossing werd, waar nodig, aangepast door daaraan natriumhydroxide (NaOH) of zwavelzuur toe te voegen. Het gemiddelde aantal waskrachteenheden (DU) van de wasmiddelen is de eindreflectie van het gewassen doekje minus de beginreflectie van het bevuilde doekje (het gemiddelde van twee proeven), waarbij de reflectie werd gemeten met een "Gardner Automatic Color Difference Meter", Model AC-3.

Deze wasmiddelen vertoonden builder-eigenschappen die zeer nuttig zijn, wanneer de verbindingen volgens de uitvinding werden gebruikt, ofschoon natriumtripolyfosfaat onder de toegepaste proefomstandigheden doorgaans superieure resultaten opleverde. Een volgende reeks wasmiddelen werd bereid, welke de genoemde ingrediënten van Voorbeeld 18 bevatte, doch met dit verschil dat in plaats van de verbinding van Voorbeeld 1 elk der verbindingen van de Voorbeelden 9 tot en met 17 werden gebruikt. Elk van deze wasmiddelen had aanvaardbare builder-eigenschappen.

Toen de Voorbeelden 18 en 19 werden herhaeld, waarbij voor Voorbeeld 18 een geherkristalliseerd monster van trinatriumlactoxysuccinaat werd gebruikt, waren de resultaten, uitgedrukt in waskrachteenheden, resp. 31,1 en 31,9.

Voorbeelden 34 - 43

Een volgende groep van tien wasmiddelsamenstellingen werd bereid en getes om de builder-eigenschappen te bepalen van trinatriumlactoxysuccinaat (als gebruikt in Voorbeeld 18) met een aantal verschillende wasactieve verbindingen, waarbij als vergelijkingsmateriaal samenstellingen werden gebruikt die een natriumtripolyfosfaatbuilder bevatten met dezelfde wasactieve verbindingen. De samenstellingen en wasproefresultaten onder dezelfde omstandigheden als voor de Voorbeelden 18 - 33 zijn vermeld in Tabel D.

TABEL C

Ingrediënt% Ingrediënt in de Voorbeelden

	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Verbinding van Voorbeeld 1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 2	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 3	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 4	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 5	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
Natriumtripolyfosfaat	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
Natriumsilicaat (SiO ₂ :Na ₂ O, 2.4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Natrium lineair secundair alkyl(C ₁₀ -C ₁₅) benzeen- sulfonaat	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Water	← Rest tot 100 →															

Gemiddelde waskrachteenheden 22,1 29,4 23,1 28,9 18,7 27,0 25,6 26,8 27,4 28,7 26,3 28,4 12,6 29,1 27,2 28,8

TABEL D

Ingrediënt% Ingrediënt in de Voorbeelden

	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
trinatriumlactoxysuccinaat	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-
natriumtripolyfosfaat	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
natriumsilicaat (SiO ₂ :Na ₂ O, 2,4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
natrium lineair secundair C ₁₀ -C ₁₅ -alkylbenzeensulfonaat	18	18	-	-	-	-	-	-	-	-
natrium α -(olefine (C ₁₅ -C ₁₈))-sulfonaat	-	-	18	18	-	-	-	-	-	-
natriumhydroxyalkyl (C ₁₄ -C ₁₆)-N-methyltauraat	-	-	-	-	18	18	-	-	-	-
kokosdimethylsulfopropylbetaine	-	-	-	-	-	-	18	18	-	-
lineair sec.alkyl (C ₁₁ -C ₁₅)-TEO	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20
water	← tot 100 →									
gemiddelde aantal waskrachteenheden (DU's)	22,1	18,7	13,1	14,7	11,7	13,4	17,1	18,5	21,4	21,6

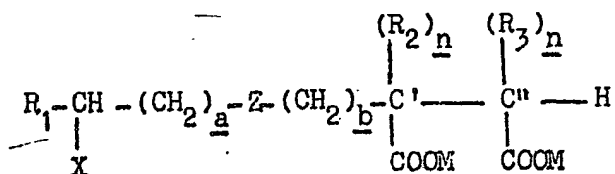
Andere wasmiddelen met de samenstelling van de Voorbeelden 20 - 33, doch met dit verschil dat het natrium lineair-secundair (C₁₀₋₁₅)alkylbenzeensulfonaat vervangen was door een niet-ionogene wasactieve verbinding "Neodol" 45-11, welke een verbinding is van een gemodificeerde C₁₄-C₁₅-alcohol van het OXC-type met 11 mol ethyleenoxide (EO), een amfotere wasactieve verbinding, t.w. natriumhydroxyalkyl (C₁₄₋₁₆)-N-methyltauraat, of een zwitterionogene wasactieve verbinding, t.w. kokosdimethylsulfopropylbetaïne, vertoonden builder-eigenschappen welke vergelijkbaar waren met die welke verkregen werden wanneer de anionogene verbinding werd gebruikt.

Opgemerkt dient te worden, dat de meeste verbindingen volgens de onderhavige uitvinding hydraten vormen in isoleerbare vorm. Wanneer trinatriumlactoxysuccinaat bijvoorbeeld wordt gekristalliseerd uit een mengsel van ethanol en water, vormt genoemd succinaat een trihydraat, dat bij Differential Thermal Analysis een overgangspiek vertoont bij 135°C. Wanneer de verbindingen dus in de beschrijving en conclusies worden genoemd, worden daarmee zowel alle hydraatvormen als de anhydrische vormen van dergelijke verbindingen bedoeld, behalve in de Voorbeelden, waarin de gewichten van de verbindingen zijn uitgedrukt op een anhydrische basis.

Verwezen wordt tenslotte naar onze Nederlandse octrooiaanvraag No. 7017130, waarin carboxymethyloxysuccinaatbuilders worden beschreven en geclaimd.

Conclusies

- 1) Werkwijze ter bereiding van een wasmiddel, waarbij een in water oplosbare, organische, anionogene, niet-ionogene, zwitterionogene of amfotere wasactieve verbinding of een mengsel daarvan wordt gemengd met een builder, met het kenmerk dat de builder de volgende algemene formule heeft:

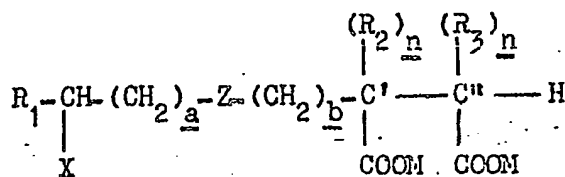


waarin R₁ een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep (-COOM) of een fenylgroep is; n is nul of 1; wanneer n 1 is, zijn R₂ en R₃ hetzelfde of verschillend en zijn waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethyl-

groepen $(-CH_2COOH)$; wanneer n nul is, is er een dubbele binding aanwezig tussen de koolstofatomen C^1 en C^2 ; X is een carboxylgroep $(-COOH)$, een sulfatgroep $(-OSO_2M)$ of een sulfonaatgroep $(-SO_2M)$; a is nul, 1 of 2; b is nul of 1; Z is een tweewaardige koppelende $-O-$, $-S-$, $-NH-$ of $-NR_4-$ waarin R_4 een alkylgroep of een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxymethylgroep $(-CH_2COOH)$ is, vooropgesteld dat wanneer $Z-O-$ is, a nul moet zijn, X een carboxylgroep $(-COOH)$ moet zijn en R_1 geen waterstofatoom mag zijn wanneer R_2 en R_3 waterstofatomen zijn en b nul is; en M is een alkalimetaal-, een ammonium- of een gesubstitueerd ammoniumkation, terwijl de gewichtsverhouding van wasactieve stof tot de builder circa 1:20 tot circa 50:1 bedraagt.

- 2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de gewichtsverhouding van de wasactieve verbinding tot de builder circa 3:1 tot circa 1:10 bedraagt.
- 3) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethyloxy-maleïnezuur.
- 4) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van lactoxybarnsteenzuur.
- 5) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van 2-gluconoxybarnsteenzuur.
- 6) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethylaminebarnsteenzuur.
- 7) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van sarcosinylbarnsteenzuur.
- 8) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van N(2-carboxyethyl)aspartinezuur.
- 9) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethylthiobarnsteenzuur.
- 10) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van N-(2-sulfoethyl)-aspartinezuur.
- 11) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethyloxymethylbarnsteenzuur.
- 12) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van α -carboxymethyloxy- β -carboxymethylbarnsteenzuur.
- 13) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van N-bis (carboxymethyl) aspartinezuur.

- 14) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van tartronoxybarnsteen-zuur.
- 15) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van α -carboxymethyloxy- β -methylbarnsteen-zuur.
- 16) Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 15, met het kenmerk dat de builder gebruikt wordt in de vorm van het natriumzout.
- 17) Werkwijze ter bereiding van een polycarboxylverbinding, met het kenmerk dat zij de volgende algemene formule heeft:



waarin R_1 een waterstofatoom, een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep ($-\text{COOM}$) of een fenylgroep is; n is nul of 1; wanneer n 1 is, zijn R_2 en R_3 hetzelfde of verschillend en zijn waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethylgroepen ($-\text{CH}_2\text{COOM}$); wanneer n nul is, is er een dubbele binding aanwezig tussen de koolstofatomen C' en C'' ; X is een carboxylgroep ($-\text{COOM}$), een sulfaatgroep ($-\text{OSO}_3\text{M}$) of een sulfonaatgroep ($-\text{SO}_3\text{M}$); a is nul, 1 of 2; b is nul of 1; Z is een tweewaardige koppelende groep $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$ of $-\text{NR}_4-$ waarin R_4 een alkylgroep of een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxymethylgroep ($-\text{CH}_2\text{COOM}$) is, en M is een waterstofatoom of een zout-vormend kation; vooropgesteld dat wanneer Z is $-\text{O}-$, a nul moet zijn en X een carboxylgroep ($-\text{COOM}$) moet zijn en R_1 geen waterstofatoom kan zijn wanneer R_2 en R_3 waterstofatomen zijn en b nul is, waarbij:

(1) een gemengd zout wordt gevormd van een actieve waterstofverbinding en een onverzadigd zuur door de actieve waterstofverbinding en het onverzadigde zuur te laten reageren in een waterig milieu in aanwezigheid van een hydroxide of oxide van een aardalkalimetaal of zink of een mengsel daarvan bij een pH-waarde van circa 8,0 tot circa 12,5 als gemeten bij een temperatuur van circa 25°C;

(2) het gemengde zout wordt verhit voor het vormen van een reactiemengsel, dat een zink of aardalkalimetaalzout van de gewenste verbinding bevat;

(3) het reactiemengsel desgewenst zodanig behandeld wordt, dat de zink- of aardalkalimetaalkationen in de verkregen verbindingen vervangen zijn door waterstofatomen, alkalimetaal-, ammonium- of gesubstitueerde ammoniumkationen.

- 18) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat in de verbinding R, een waterstofatoom, een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxylgroep (-COOH) is; X een carboxylgroep (-COOH) is; a en b nul zijn; en Z -O- is.
- 19) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding carboxymethyloxymaleïnezuur of een zout daarvan is.
- 20) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding lactoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 21) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding 2-gluconoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 22) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding sarcosinylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 23) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-sulfoethyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 24) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding α -carboxymethyloxy- β -carboxymethylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 25) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding tartronoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 26) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding α -carboxymethyloxy- β -methylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 27) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding (1-carboxy)undecyloxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 28) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(3-carboxypropyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 29) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-hydroxyethyl)-N-carboxymethylaspartinezuur of een zout daarvan is.
- 30) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding mandeloxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 31) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-sulfatoethyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 32) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich in de vorm van het zuur bevindt.

- 33) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het alkalimetaal-, ammonium- of gesubstitueerd ammoniumzout.
- 34) Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het natriumzout.
- 35) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van een aardalkalimetaal- of zinkzout.
- 36) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het gemengde natrium/calciumzout.
- 37) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 36, met het kenmerk dat de gemengde zouten worden verhit op temperaturen van circa 102° tot circa 200°C .
- 38) Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van calciumhydroxide.
- 39) Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van calciumoxide.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.